

N° D'ORDRE :

580.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. L. LINDET,

1^{re} THÈSE. — SUR LES COMBINAISONS DES CHLORURES ET BROMURES ACIDES
AVEC LES CHLORURES ET BROMURES D'OR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 décembre 1886, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

DEBRAY,

LIPPMANN,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1886



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550206_0030

N° D'ORDRE :

580.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. L. LINDET,

1^{re} THÈSE. — SUR LES COMBINAISONS DES CHLORURES ET BROMURES ACIDES
AVEC LES CHLORURES ET BROMURES D'OR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 décembre 1886, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

DEBRAY, }
LIPPMANN, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1886

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN.....	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEURS HONORAIRES	{ PASTEUR. DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	DEBRAY.....	Chimie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
PROFESSEURS.....	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	N.....	Botanique.
	N.....	Physiologie.
PROFESSEURS ADJOINTS....	{ WOLF..... DASTRE.....	Physique céleste. Physiologie.
SECRÉTAIRE.....	PHILIPPON.	

PREMIÈRE THÈSE.

SUR LES COMBINAISONS

DES

CHLORURES ET BROMURES ACIDES

AVEC LES

CHLORURES ET BROMURES D'OR.

INTRODUCTION.

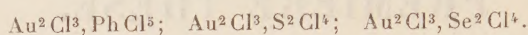
On sait, depuis les travaux de Bonsdorf (¹), que le trichlorure et le tribromure d'or peuvent se combiner aux chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Mon but, en commençant les recherches qui font l'objet de ce Mémoire, a été d'examiner si ce même chlorure et ce même bromure d'or peuvent s'unir aux chlorures et bromures acides, et former ainsi une série de combinaisons doubles, différentes des premières par le rôle qu'y jouent le chlorure et le bromure d'or, différentes également en ce que, décomposables par l'eau, elles ne peuvent être obtenues qu'au sein du chlorure ou du bromure acide lui-même.

L'expérience m'a montré tout d'abord que le trichlorure d'or peut former avec le pentachlorure de phosphore,

(¹) DE BONSDORF, *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLIV, p. 244.

avec les tétrachlorures de soufre et de sélénium, des combinaisons cristallisées répondant aux formules



Les autres chlorures acides, dont j'ai essayé l'action sur le trichlorure d'or, n'ont été vis-à-vis de lui que de simples dissolvants, et j'ai pu préparer ainsi du trichlorure d'or anhydre en grands et beaux cristaux. Le trichlorure d'or anhydre n'a été, à ma connaissance du moins, obtenu à l'état cristallisé que par voie sèche et en suivant la méthode de M. Debray (¹).

Ces résultats obtenus, je me suis proposé de rechercher s'il serait possible de produire au moyen du protochlorure d'or, Au^2Cl , et des chlorures acides, des composés doubles cristallisés, afin de fixer, avec plus de précision qu'on ne l'a fait jusqu'ici, la capacité de combinaison de l'or dans les sels au minimum. Le protochlorure, auquel on a eu recours jusqu'ici pour déterminer cette capacité, n'est en effet ni cristallin ni volatil et ne peut être obtenu que comme produit de passage dans la dissociation du trichlorure d'or, d'où résultent au sujet de sa composition des incertitudes nécessaires. En suivant cet ordre d'idées, j'ai rencontré un protochlorure d'or et de phosphore, $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{PhCl}^3$, qui m'a donné des dérivés alcooliques intéressants, parmi lesquels je citerai l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux, $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{Ph}(\text{C}^4\text{H}^5)^3\text{O}^6$ et l'éther chlauroso-triméthylphosphoreux, $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{O}^6$.

Parallèlement à l'action des chlorures, j'ai étudié l'action des bromures acides sur les bromures d'or, et j'ai préparé de cette façon un protobromure d'or et de phosphore, $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PhBr}^3$, et un perbromure d'or et de phosphore, $\text{Au}^2\text{Br}^3, \text{PhBr}^5$.

(¹) M. DEBRAY, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 984.

Enfin, en cherchant à remplacer dans les composés précédents l'un des chlorures par le bromure correspondant, j'ai réussi à former une combinaison cristallisée, Au^2Br , PhCl^3 , qu'il convient de considérer comme un protochlorobromure.

La première Partie de ce travail sera consacrée aux composés au minimum et je ferai connaître :

- I. Le protochlorure d'or et de phosphore ;
- II. Ses dérivés alcooliques ;
- III. Le protobromure d'or et de phosphore ;
- IV. Le protochlorobromure correspondant.

Dans la seconde Partie j'examinerai :

- V. Le perchlorure d'or et de phosphore ;
- VI. Diverses réactions donnant naissance aux deux chlorures d'or et de phosphore, parmi lesquels j'étudierai l'action des chlorures de phosphore sur l'or métallique, ainsi que sur un composé que M. Thomsen a fait connaître, et qu'il regarde comme le chlorure d'or intermédiaire, Au^2Cl^2 . Je décrirai ensuite :

VII. Le perbromure d'or et de phosphore, en insistant sur l'action des bromures de phosphore vis-à-vis de l'or métallique ;

VIII. Le perchlorure d'or et de soufre ;

IX. Le perchlorure d'or et de sélénium ;

X. Enfin l'action des chlorures et bromures d'arsenic, d'antimoine, d'étain, de titane, etc., sur les chlorures et bromures d'or, ce qui me conduira à parler du trichlorure et du tribromure d'or cristallisés.

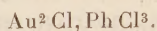
Ce travail a été fait au Conservatoire des Arts et Métiers, dans le laboratoire de M. Aimé Girard ; je ne saurais trop le remercier de l'affectueux intérêt avec lequel il a suivi ces recherches, et de la direction qu'il a su leur imprimer.

Je me fais également un devoir de remercier M. Debray, auprès de qui j'ai toujours trouvé, en même temps que de savants conseils, un accueil des plus bienveillants.

PREMIÈRE PARTIE.

I.

PROTOCHLORURE D'OR ET DE PHOSPHORE



Avant de commencer la description de ce composé, je rappellerai que MM. Schützenberger et Fontaine ⁽¹⁾ ont obtenu des combinaisons entre le trichlorure de phosphore et le protochlorure de platine, l'une répondant à la formule $\text{Pt}^2\text{Cl}^2, \text{Ph Cl}^3$ (chlorure phosphoplatineux), l'autre à la formule $\text{Pt}^2\text{Cl}^2, 2\text{Ph Cl}^3$ (chlorure phosphoplatinique) — ($\text{Pt} = 99$). L'analogie de constitution entre les composés de MM. Schützenberger et Fontaine, et celui que je vais faire connaître, ne répond pas à une complète analogie de propriétés.

Quand on chauffe à 150° , en tubes scellés, du protochlorure d'or avec un grand excès de trichlorure de phosphore, on obtient un liquide limpide d'où se déposent par refroidissement de grands prismes obliques, parfaitement incolores, mesurant quelquefois plusieurs centimètres de longueur et nettement isolés les uns des autres. La composition de ces cristaux est celle d'un protochlorure double dont la formule serait $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{Ph Cl}^3$.

Le protochlorure d'or, qui est le point de départ de la préparation du composé double, et que l'on ne peut obtenir que par la dissociation ménagée du trichlorure d'or,

(1) MM. SCHÜTZENBERGER et FONTAINE, *Société chimique*, p. 482; 1872.

se présente rarement à l'état de pureté absolue, exempt d'or réduit ou de trichlorure non décomposé.

J'ai suivi dans cette préparation les indications fournies par Berzelius ⁽¹⁾, en les modifiant légèrement, et voici les dispositions qui m'ont semblé les meilleures à adopter.

Je prends une petite capsule de porcelaine à manche; je remplace le manche de bois par une baguette de verre, que je recourbe, et que je scelle à la capsule au moyen du lut au silicate de soude et à l'amianté; je dispose cette capsule, dont le manche est assujéti à l'aide d'une pince, sur un bain d'alliage métallique (plomb, étain, bismuth), que je chauffe à 195°-200°. Dans cette capsule, je place du chlorhydrate de trichlorure d'or; en ayant soin d'agiter sans cesse la masse et d'écraser, avec une baguette de verre, les grumeaux à mesure qu'ils se forment, on trouve au bout d'une ou deux heures une poudre jaune-citron, bien homogène, qui constitue le protochlorure d'or presque pur.

Le protochlorure d'or ainsi produit est une poudre non cristalline, non volatile, même en présence d'un courant d'acide chlorhydrique.

Il est inaltérable à l'air sec, même à la lumière et j'ai pu conserver ainsi, dans un tube fermé à la lampe, du protochlorure d'or pendant plus de trois ans.

A l'air humide, de même qu'en présence de l'eau froide, il se décompose en or métallique et en trichlorure d'or. En présence de l'eau bouillante la réaction est beaucoup plus rapide.

J'ai même eu l'occasion d'observer que la présence du chlorure de potassium, du chlorure de calcium active la décomposition par l'eau du protochlorure d'or.

Le protochlorure d'or dont je me suis servi a été, à plusieurs reprises, analysé et a toujours donné des nombres

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, p. 355; Éd. Didot, 1846.

se rapprochant de ceux qu'exige la formule Au^2Cl ⁽¹⁾.

L'analyse que je rapporte plus bas, et qui a été faite en traitant le protochlorure d'or par l'eau bouillante, montre que la décomposition se fait suivant l'équation :



			Théorie.
Or réduit par l'action de l'eau...	57,17	} 84,28	84,73
Or à l'état d' Au^2Cl^3	27,11		
Chlore	»	15,71	15,28

Pour obtenir, à l'aide du protochlorure d'or, le composé double dont j'ai parlé plus haut, voici de quelle façon j'opère :

Dans un tube de verre, fermé d'un bout, j'introduis 1^{gr} à 1^{gr}, 500 de protochlorure d'or, et je le recouvre de 10^{cc} environ de trichlorure de phosphore ; je scelle le tube à la lampe, et je le place dans un bain d'huile, préalablement chauffé à 150°. Au bout de dix minutes environ, si l'on retire le tube du bain d'huile, on constate qu'une partie du protochlorure d'or s'est dissoute dans le trichlorure de phosphore, tandis que l'autre s'est transformée en un composé insoluble, de couleur rousse ; ce produit, dont la composition est variable, et qui contient en même temps que de l'or réduit, du perchlorure de phosphore, doit être considéré, ainsi qu'on le verra plus bas, comme un produit de décomposition du protochlorure double.

Pour séparer aisément de ce résidu insoluble le trichlorure de phosphore, au sein duquel va cristalliser tout à l'heure le protochlorure double, j'emploie l'artifice sui-

(1) L'analyse d'un protochlorure d'or que cite Berzelius (édition Bruxelles, 1838, t. II, p. 200) ne répond pas aux chiffres que je vais donner. Il est probable que le protochlorure analysé contenait encore du trichlorure. Les nombres annoncés par Berzelius sont, en effet, les suivants :

Or	73,57
Chlore	26,43

vant : je retire du bain d'huile le tube encore chaud, et je l'incline doucement de façon à décanter, vers l'une des extrémités, le liquide entièrement débarrassé du composé roux.

Au bout d'une heure environ, le protochlorure double a cristallisé et il ne reste plus qu'à recueillir les cristaux. Dans ce but, je coupe le tube, j'en effile l'extrémité, puis je décanter le trichlorure de phosphore, et j'enlève les dernières traces de ce liquide en adaptant l'extrémité du tube au caoutchouc de la trompe.

Les cristaux une fois secs, je les introduis rapidement dans une ampoule tarée, que je ferme aussitôt. Je place l'ampoule dans un tube contenant de l'eau alcaline faible, et que je scelle à la lampe. Par un coup brusque, je détermine la rupture de l'ampoule, et la décomposition se fait sans perte de chlore.

J'ai employé ce même procédé dans l'analyse de différents produits dont je parlerai tout à l'heure, et qui se décomposent par l'eau si brusquement que l'on ne pourrait, sans cette précaution, obtenir un dosage exact.

La décomposition du protochlorure double donne naissance à de l'acide chlorhydrique, à de l'acide phosphoreux, et par suite à de l'or réduit. Je recueille l'or sur un filtre. Dans la liqueur filtrée, je dose l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent; puis, après avoir séparé l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique et avoir fait bouillir, en présence de l'acide nitrique pour peroxyder l'acide phosphoreux, je précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les analyses que j'ai faites du produit m'ont fourni des résultats conformes à la formule $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{PhCl}^3$.

	I.	II.	III.	Théorie.
Or.....	53,82	53,63	53,71	53,24
Chlore.....	38,55	»	38,81	38,37
Phosphore.....	8,16	8,10	8,22	8,37

On peut donner de la constitution du protochlorure d'or et de phosphore une démonstration très simple. Si cette constitution est celle que la formule ci-dessus représente, lorsque l'on traite le protochlorure double par l'eau, on doit obtenir une quantité d'acide phosphoreux, capable de réduire deux molécules de protochlorure d'or, en sorte que, tout l'or du composé ayant été précipité par l'eau, il doit rester dans les liqueurs assez d'acide phosphoreux pour réduire autant d'or que le composé en contenait.

L'expérience a vérifié ce fait; j'ai pris du protochlorure double et je l'ai traité par l'eau. J'ai filtré et j'ai obtenu 0,085 d'or réduit; puis j'ai saturé presque entièrement, au moyen d'une solution alcaline, le liquide filtré, et j'y ai ajouté une dissolution de chlorure d'or préalablement neutralisée par le carbonate de chaux. Une nouvelle quantité d'or s'est précipitée, qui pesait 0,102. La légère différence que présentent ces deux chiffres tient à ce que, dans la première opération, les liqueurs filtrent avec une coloration violette, qui indique la présence d'une certaine quantité d'or.

Le protochlorure d'or et de phosphore n'est ni fusible ni volatil. Chauffé dans un tube vers 100°, il se décompose et donne naissance à un produit roux, non cristallisé, contenant de l'or réduit, du pentachlorure de phosphore, analogue par conséquent au produit quel'on obtient comme résidu dans la préparation du protochlorure double; il se dégage en même temps du trichlorure de phosphore.

Cependant la décomposition n'est pas toujours aussi complexe, et l'on peut, par un tour de main, constater que le composé double se dissocie, dans certaines circonstances, en trichlorure de phosphore et en protochlorure d'or sans production de composé roux. Il suffit de projeter en effet, dans une capsule, reposant sur un bain d'alliage, et chauffé à 100°-110°, une petite quantité de protochlorure

double, pour voir les cristaux donner immédiatement naissance à une poudre jaune, qui est le protochlorure d'or.

Le protochlorure d'or et de phosphore est inaltérable dans l'air sec, même à la lumière. Mais, exposé à l'air humide, il fournit de l'acide phosphoreux qui réduit l'or. L'eau donne naissance immédiatement à la même réaction; on a vu plus haut comment j'ai pu constater la présence de l'acide phosphoreux dans les produits de la décomposition par l'eau du protochlorure double.

Traité par les alcools de la série grasse, le protochlorure double donne des dérivés qui seront étudiés dans le Chapitre suivant.

Il est soluble dans le trichlorure d'arsenic.

Il est soluble dans le trichlorure de phosphore, qui en dissout 12 pour 100 à 150° et 1 pour 100 à 15°.

Enfin, le chlore, agissant soit sur le composé sec, soit sur le composé dissous dans le trichlorure de phosphore, le transforme en un corps jaune cristallin dont il sera question plus bas et qui est le perchlorure d'or et de phosphore Au^2Cl^3 , $PhCl^5$.

L'action du perchlorure de phosphore aboutit à la production du même composé.

II.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU PROTOCHLORURE DOUBLE.

Si l'on fait tomber doucement, dans l'alcool absolu, des cristaux de protochlorure d'or et de phosphore, ceux-ci se dissolvent instantanément avec élévation de température. Si l'on traite par l'eau la liqueur alcoolique, on voit se précipiter un composé huileux, dense et incolore, tandis que l'eau reste chargée d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

La constitution de ce composé huileux, peut, comme on

le verra plus loin, être représentée par la formule



et il peut être considéré comme un éther chlauroso-triéthylphosphoreux, dérivant d'un acide $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{PhH}^3\text{O}^6$, que je n'ai pu isoler; car, quand on traite le protochlorure d'or et de phosphore par l'eau, il y a formation d'acide phosphoreux et par suite d'or réduit.

On peut encore obtenir le composé dont il vient d'être question, soit en prenant du protochlorure d'or, le recouvrant d'alcool absolu et laissant tomber dans le liquide quelques gouttes de trichlorure de phosphore; soit encore en traitant le protochlorure d'or par de l'alcool absolu, dans lequel on a ajouté d'avance quelques gouttes de trichlorure de phosphore. Mais, dans l'un et l'autre cas, par suite de l'addition d'un excès de trichlorure de phosphore, que l'on ne saurait éviter, on voit, au moment de la précipitation par l'eau, se former de l'acide phosphoreux, qui réduit une partie du composé, en sorte que ces deux dernières méthodes, qui sont, il est vrai, plus expéditives, donnent un rendement inférieur.

Je les ai décrites cependant, parce qu'elles me paraissent apporter un argument en faveur de la constitution que j'attribuais tout à l'heure au composé. Railton ⁽¹⁾ a en effet montré que l'action du trichlorure de phosphore sur l'alcool absolu fournit de l'éther triéthylphosphoreux



et il est facile de supposer que cet éther, une fois formé, réagit sur le protochlorure d'or et entre en combinaison avec lui.

Pour établir ce fait, j'ai préparé de l'éther triéthylphosphoreux par la méthode de Railton ⁽²⁾ (action du trichlo-

⁽¹⁾ RAILTON, *Annales de Physique et de Chimie*, 3^e série, t, XLIV, p. 52.

⁽²⁾ *Ibid.*, p. 52.

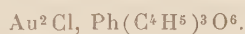
rure de phosphore sur l'éthylate de soude en présence de l'éther absolu); je l'ai mis en contact avec du protochlorure d'or, qui s'est en partie dissous en formant une huile insoluble dans l'eau et contenant de l'or; mais il m'a été impossible de purifier cette huile et d'en faire l'analyse. La réaction est en effet accompagnée de réactions secondaires, et l'huile se trouve mélangée d'éther triéthylphosphoreux en excès. L'identité entre les deux composés ne me semble cependant pas douteuse.

Cette réaction de protochlorure double sur l'alcool absolu est générale pour les alcools homologues de la série. J'ai obtenu en effet avec l'alcool propylique (bouillant à 96° - 100°), avec l'alcool butylique (bouillant à 106° - 109°), avec l'alcool amylique (bouillant à 132°), des huiles denses, exactement semblables au composé que je viens de faire connaître. J'ai préparé également, en traitant le protochlorure double par l'alcool méthylique pur, de beaux cristaux incolores, fusibles à 100° - 101° .

Parmi tous ces dérivés alcooliques, deux seulement ont fixé mon attention, le dérivé éthylique et le dérivé méthylique.

MM. Schützenberger et Fontaine ont également obtenu par l'action de l'alcool absolu, sur les composés phosphoreux, des dérivés alcooliques, dont la constitution est analogue à celle des produits que je vais faire connaître.

a. — Éther chlauroso-triéthylphosphoreux



J'ai insisté au commencement de ce paragraphe sur la préparation de ce composé. Je n'y reviendrai pas, et j'aborderai de suite les procédés d'analyse qui m'ont permis d'en déterminer la constitution.

Après avoir recueilli le produit huileux sur un entonnoir à robinet, je le pèse et je le dissous dans l'eau alcaline.

Pour doser l'or, il ne suffit pas de faire bouillir cette solution ; il se forme dans ce cas de l'aurite de potasse, et cet aurite, comme l'a montré Berzélius (1), comme je l'ai observé moi-même, résiste à une ébullition prolongée. Il faut, pour obtenir l'or par réduction, évaporer à sec à 110° la solution alcaline, dont je viens de parler. Le résidu sec est repris par l'eau ; je filtre pour recueillir l'or et, dans la liqueur, je dose le chlore et le phosphore, comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent. Enfin une analyse élémentaire complète les résultats qui sont consignés dans le Tableau suivant :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.
Or.....	»	49,48	49,81	»	»	49,43
Chlore.....	8,62	8,55	9,05	»	»	8,91
Phosphore...	»	7,39	»	»	»	7,79
Carbone.....	»	»	»	18,34	17,75	18,66
Hydrogène...	»	»	»	4,19	3,92	3,77
Oxygène.....	»	»	»	»	»	12,04

L'éther chlauroso-triéthylphosphoreux est un liquide légèrement visqueux, se solidifiant vers -10° en une masse blanche cristalline.

Sa densité est de 2,025.

Il est inaltérable à l'air et ne commence à se décomposer que vers 100° ; il ne se volatilise pas.

Il est insoluble dans l'eau qui n'exerce sur lui aucune action décomposante.

Il est soluble en toute proportion dans l'alcool, l'éther, la benzine et se retrouve inaltéré après l'évaporation du dissolvant.

L'oxyde de carbone, le trichlorure de phosphore, qui forment, avec les composés platinieux préparés par MM. Schützenberger et Fontaine, des produits d'addition, n'agissent pas sur l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux.

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. II, p. 378, Éd. Didot, 1846.

Il en est de même de l'acide sulfureux gazeux qui ne le réduit pas.

Le gaz ammoniac n'agit pas davantage; c'est ainsi qu'une certaine quantité d'éther a été, dans un verre de montre, exposée pendant un mois à l'action du gaz ammoniac sec, sans que son aspect ait changé, sans que son poids ait subi la moindre variation.

Il n'en est pas de même d'une solution d'ammoniaque. Celle-ci dissout immédiatement le composé, en donnant une liqueur incolore; d'où l'on peut, par addition d'un acide, précipiter le composé huileux sous sa forme primitive.

Si l'on évapore à 35-40° une solution ammoniacale du composé, on obtient, au bout de quelques jours, une masse blanche, légèrement déliquescence, formée de cristaux enchevêtrés, affectant la forme de feuilles de fougère. Cette masse cristalline est soluble dans l'eau, et le composé huileux peut être, comme auparavant, précipité à l'aide d'un acide.

L'ammoniaque ne paraît donc pas saponifier l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux et semble former plutôt un simple produit d'addition. Les analyses que j'ai faites du composé ammoniacal paraissent lui assigner la formule



J'ai en effet trouvé :

		Théorie.
Ammoniaque.....	7,04	7,84

Les dosages d'ammoniaque ont été toujours faibles; cela tient à ce que l'éther absorbe assez difficilement cet alcali, et il arrive même, en certaines circonstances, que l'ammoniaque s'évapore avant que le composé ammoniacal se soit formé. Il est bon alors, après une première évaporation, de recouvrir le produit d'ammoniaque et d'évaporer de nouveau.

L'action de la potasse a été également étudiée avec soin, et là encore je n'ai pu constater une saponification véritable.

On peut en effet dissoudre à froid avec la plus grande facilité l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux dans la potasse, et le précipiter par l'addition d'un acide.

Il y a là probablement formation d'un composé analogue au composé ammoniacal, mais ce composé est plus instable. Quand on cherche en effet à évaporer, soit dans le vide, soit à la chaleur du bain-marie, le solution potassique, il y a, vers la fin de l'opération, séparation des deux composants : l'huile se précipite au milieu des cristaux de potasse caustique. Si l'on ajoute de l'eau à un semblable mélange, tout se redissout comme précédemment.

On peut déterminer cependant la décomposition partielle du produit huileux, en le faisant bouillir avec une solution de potasse étendue. Dans ce cas, il se forme du chlorure de potassium, et l'or reste dissous à l'état d'aurite de potasse.

Une solution de potasse alcoolique, même à froid, détermine ce même phénomène.

b. — Éther chlauroso-triméthylphosphoreux



Quand on traite du protochlorure d'or et de phosphore par de l'alcool méthylique pur et absolu, une vive réaction se déclare, l'alcool s'échauffe et les cristaux disparaissent. Mais, par refroidissement, de longues aiguilles incolores ne tardent pas à se déposer, enchevêtrées les unes dans les autres, qu'on recueille et qu'on laisse égoutter sur du papier buvard. Le procédé d'analyse qui m'a servi pour reconnaître la constitution du dérivé méthylique est exactement celui que j'ai décrit tout à l'heure à propos du dérivé éthylique. Les chiffres que

j'ai obtenus montrent que ce composé, homologue du précédent, constitue l'éther chlauroso-triméthylphosphoreux, $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{O}^6$.

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Or.....	55,19	55,58	55,05	»	55,26
Chlore.....	»	9,42	10,07	»	9,96
Phosphore.....	»	8,40	»	»	8,69
Carbone.....	»	»	»	9,81	10,09
Hydrogène.....	»	»	»	2,47	2,52
Oxygène.....	»	»	»	»	13,46

Les cristaux dont je viens de parler fondent à 100° - 101° et reprennent vers 95° leur forme cristalline.

Ils sont légèrement altérables à l'air; comme le dérivé éthylique, ils ne peuvent se volatiliser sans décomposition.

Ils sont insolubles dans l'eau; ils sont solubles, mais non en toute proportion, dans l'alcool ordinaire, l'alcool méthylique, l'éther, la benzine. Leur solubilité dans l'alcool méthylique a été mesurée à 20° et a été trouvée de 8,07 pour 100.

Enfin ils sont solubles dans la potasse et dans l'ammoniaque en donnant des produits analogues à ceux que donne l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux.

III.

PROTOBROMURE D'OR ET DE PHOSPHORE.



Le protobromure d'or et de phosphore se présente en grands cristaux, isolés les uns des autres. Ce sont des prismes obliques, incolores, doués cependant d'un léger reflet verdâtre, que l'on peut attribuer à des traces d'or réduit.

Pour obtenir le protobromure d'or, qui doit servir à la préparation du protobromure double, je chauffe dans

la capsule de porcelaine, dont j'ai parlé plus haut, reposant sur le bain d'alliage métallique, du tribromure d'or jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une poudre jaune légèrement verdâtre. La température du bain d'alliage doit être maintenue à 140°-150°.

Le protobromure d'or est une poudre non cristalline, qui, après avoir été exposée quelque temps à la lumière, dans l'air sec, prend une teinte vert-olive, qui paraît être plutôt le résultat d'une modification isomérique que le fait d'une décomposition. Le protobromure reste quand même en effet insoluble dans l'eau et conserve les mêmes propriétés que primitivement. Les nombres suivants, qu'une analyse m'a fournis, répondent à la formule Au^2Br :

		Théorie.
Or.....	71,35	71,12
Brome.....	28,65	28,88

Une fois le protobromure d'or obtenu, je prépare le protobromure double par un procédé identique à celui qui m'a servi à préparer le protochlorure d'or et de phosphore. J'introduis dans un tube du protobromure d'or; je le recouvre d'un excès de tribromure de phosphore, je ferme le tube et je le place dans un bain d'huile chauffé d'avance à 140-150°. Au dessus de cette température le rendement en protobromure double est plus élevé; mais les cristaux sont moins purs. Comme dans le cas du protochlorure double, une partie du protobromure d'or se dissout dans le tribromure de phosphore; l'autre constitue un résidu, qu'il faut séparer du tribromure de phosphore, au milieu duquel doit cristalliser le composé double. J'opère alors par le procédé que j'ai décrit plus haut et qui consiste à prendre le tube chaud au sortir du bain d'huile et à le retourner doucement pour opérer la décantation dans l'intérieur de ce tube même. Lorsque le protobromure double s'est déposé par refroidissement, j'ouvre le tube,

je l'effile et, après avoir décanté le protobromure de phosphore, je sèche les cristaux dans le vide, en ayant soin de placer le tube qui les renferme dans une étuve chauffée à 100° - 105° . Les cristaux sont recueillis dans une ampoule tarée. L'analyse se poursuit comme dans le cas du protochlorure double et conduit aux résultats suivants, qui sont conformes à la formule $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PhBr}^3$.

		Théorie.
Or.....	36,30	35,95
Brome	58,47	58,59
Phosphore.	5,50	5,65

Le protobromure d'or et de phosphore n'est pas aussi stable que le protochlorure double, et l'on ne peut, comme celui-ci, le conserver indéfiniment dans l'air sec.

L'air humide et l'eau par conséquent le décomposent en acide bromhydrique et en acide phosphoreux qui réduit tout l'or que le composé contenait.

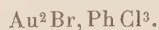
L'alcool absolu réagit sur le protobromure double, comme il réagit sur le protochlorure double et donne une liqueur, qui précipite par addition d'eau une huile dense et incolore dont l'aspect est identique à celui de l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux.

La solubilité du protobromure double dans le tribromure de phosphore est de 8,8 pour 100 à 180° et de 1,2 pour 100 à 20° .

Le brome attaque le protobromure double et le fait passer à l'état de perbromure double $\text{Au}^2\text{Br}^3, \text{PhBr}^5$.

IV.

PROTOCHLOROBROMURE D'OR ET DE PHOSPHORE,



Le seul chlorobromure que j'aie pu préparer répond à la formule $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PhCl}^3$. Il est constitué par de grands

prismes incolores, identiques à ceux qui constituent le protochlorure double.

Ce chlorobromure est difficile à obtenir à l'état de pureté, comme le fera comprendre le détail des expériences suivantes.

Si l'on traite en effet en tubes scellés à 150° du protobromure d'or par le trichlorure de phosphore, on obtient par refroidissement des cristaux incolores, qui, une fois recueillis et séchés, au moyen des procédés que j'ai décrits à propos du protochlorure double, donnent à l'analyse les nombres qui suivent :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Or.....	49,14	48,03	47,83	48,35	48,34
Brome	»	13,02	12,29	15,02	13,77
Chlore	»	30,42	31,01	28,96	30,13
Phosphore...	»	8,73	8,57	»	8,60

Ces nombres, qui ne sont pas d'ailleurs d'une concordance satisfaisante, ne répondent à aucune formule rationnelle.

Après avoir longtemps cherché une interprétation de ces résultats, je me suis arrêté à une hypothèse que j'ai ensuite cherché à vérifier par l'expérience.

Quand on traite du protobromure d'or par le trichlorure de phosphore, il se forme du chlorobromure



Mais cette réaction se complique de deux autres réactions secondaires.: d'une part, le trichlorure de phosphore réagit sur le protobromure d'or et donne du protochlorure double $\text{Au}^2\text{Cl}, \text{PhCl}^3$; ce dernier corps d'un côté, le chlorobromure de l'autre, étant en quantités à peu près équivalentes. D'autre part, le tribromure de phosphore, formé dans la réaction précédente, agit sur le protobromure d'or et donne du protobromure double $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PhBr}^3$.

C'est donc en réalité un mélange de trois corps iso-

morphes, doués dans le trichlorure de phosphore de solubilités analogues, que l'on obtient dans ce cas. Il suffit alors de supposer que ce mélange est constitué en quantités équivalentes de protochlorure double et de chlorobromure, le tout souillé de 5 pour 100 de protobromure double, pour obtenir des chiffres qui concordent sensiblement avec l'analyse précédente :

Or.....	47,97
Brome	12,99
Chlore	30,25
Phosphore.....	8,78

Pour vérifier l'exactitude de l'hypothèse que je viens d'émettre, j'ai cherché une méthode qui me permît de débarrasser le chlorobromure Au^2Br , PhCl^3 des deux corps isomorphes auxquels il était mélangé, le protochlorure double et le protobromure double; et voici les résultats auxquels je suis parvenu :

Pour éliminer le protochlorure double, il suffit d'ajouter, dans le tube où se fait la réaction du trichlorure de phosphore sur le protobromure d'or, une petite quantité de tribromure de phosphore, afin d'empêcher que le trichlorure de phosphore ne transforme le protobromure d'or en protochlorure.

De plus, pour détruire le protobromure double, il suffit de traiter à chaud par un excès de trichlorure de phosphore, les cristaux une fois secs; j'ai reconnu en effet par une expérience directe que le trichlorure de phosphore transforme le protobromure double en chlorobromure, Au^2Br , PhCl^3 .

Ces différents faits bien établis, je décrirai maintenant la méthode qui m'a servi à préparer le chlorobromure.

On prend 1^{er} de protobromure d'or, que l'on place dans un tube à sceller; on ajoute quelques gouttes de tribromure de phosphore, afin d'humecter simplement le composé aureux, puis on recouvre le tout de trichlorure de

phosphore; on chauffe à 150° , on retourne le tube, on recueille les cristaux comme précédemment. L'analyse se poursuit comme dans le cas du protochlorure double, à cette différence près qu'il faut doser le brome en même temps que le chlore. La quantité de brome que le composé renferme est obtenue en faisant passer un courant de chlore sur le mélange de chlorure et de bromure d'argent, puis en réduisant le chlorure d'argent par l'hydrogène.

L'analyse de cristaux obtenus dans les conditions que je viens de signaler a donné des nombres que l'on peut interpréter en disant qu'ils représentent du chlorobromure, auquel serait mélangé du protobromure double (environ 14 pour 100).

		Théorie.
Or.....	45,79	45,87
Brome.....	25,12	24,84
Chlore.....	22,22	22,05
Phosphore.....	6,97	7,20

Cette méthode a donc eu l'avantage de débarrasser le produit du protochlorure double, et il ne reste plus comme impureté que le protobromure double. Comme je l'ai dit plus haut, on reprend ces cristaux une fois secs par le trichlorure de phosphore, à 150° , pour transformer en chlorobromure tout le protobromure double. On obtient alors les nombres suivants, qui sont conformes à la formule $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PhCl}^3$, que j'annonçais au début de ce paragraphe :

		Théorie.
Or.....	47,34	47,52
Brome.....	18,70	19,30
Chlore.....	26,10	25,69
Phosphore.....	7,96	7,48

Le chlorobromure ainsi obtenu offre les mêmes propriétés que les protochlorure et protobromure d'or et de phosphore.

La solubilité dans le trichlorure de phosphore est de

8 pour 100 à 150°, et de 1,4 pour 100 à 20°. On comprend dès lors, en comparant cette solubilité à celle des deux composés précédents, comment ces trois corps isomorphes, se déposant simultanément, dans la réaction du trichlorure de phosphore sur le protobromure d'or, ne peuvent être séparés par des cristallisations fractionnées, et comment il faut, pour obtenir le chlorobromure à l'état de pureté, avoir recours à la longue et délicate préparation que je viens de décrire.

Quant à l'autre chlorobromure, dont il est permis de prévoir l'existence, et qui répondrait à la formule



je n'ai pu le rencontrer. Quand on traite en effet le protochlorure d'or par le tribromure de phosphore, on n'obtient que du protobromure double, ainsi que l'indiquent les nombres suivants :

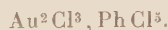
		Théorie.
Or.....	35,22	35,95
Brome.....	58,61	58,39
Phosphore.....	»	5,65

J'ai vérifié, en faisant passer un courant de chlore sur le bromure d'argent, obtenu dans l'analyse précédente, que le composé ne contenait pas de chlore.

SECONDE PARTIE.

V.

PERCHLORURE D'OR ET DE PHOSPHORE.



Quand on traite le trichlorure d'or par le pentachlorure de phosphore soit sec, soit mieux encore dissous dans le

trichlorure de phosphore, on voit prendre naissance une poudre jaune-citron, que l'on reconnaît au microscope être formée de fines aiguilles.

On peut obtenir, au lieu de ces aiguilles microscopiques, de petits cristaux jaunes, en dissolvant le pentachlorure de phosphore, non plus dans le trichlorure, mais dans le chlorure d'arsenic.

Quel que soit leur mode de production, la composition de ces cristaux est la même et répond à celle d'un perchlorure double, dont la formule serait Au^2Cl^3 , PhCl^5 .

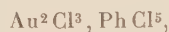
Pour préparer le perchlorure d'or et de phosphore, on peut, comme je le disais tout à l'heure, traiter le trichlorure d'or par le pentachlorure de phosphore en présence du trichlorure de phosphore; mais, à cause de la facilité avec laquelle le trichlorure entre en déliquescence, je préfère me servir du protochlorure d'or. Dans ce cas, le procédé consiste à attaquer vers 140° - 150° du protochlorure d'or par le pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure, en ayant soin d'employer 1^{er} de protochlorure d'or pour 2^{es} de pentachlorure de phosphore. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée, et l'on voit le trichlorure de phosphore rempli d'une poudre floconneuse jaune, qui s'y tient en suspension: cette poudre est constituée par un amas d'aiguilles microscopiques.

Pour recueillir le nouveau produit, je fais usage d'un entonnoir fermé (entonnoir à brome), près du robinet duquel je dispose de la laine de verre; afin d'activer la filtration, je place l'entonnoir sur un ballon, dans l'intérieur duquel je détermine, au moyen de la trompe, une légère dépression. Le produit ayant été rassemblé sur l'entonnoir et lavé avec du trichlorure de phosphore, il ne reste plus qu'à enlever les dernières traces de ce liquide. Dans ce but, je ferme le robinet de l'entonnoir, et j'adapte la trompe à la tubulure du bouchon. Au bout d'un quart

d'heure, le produit est sec, et je l'introduis rapidement dans une ampoule tarée.

Pour faire l'analyse du perchlorure double ainsi recueilli, je brise l'ampoule dans un tube scellé au sein de l'eau alcaline, puis la liqueur parfaitement limpide est reprise, acidulée par l'acide nitrique; l'or et le chlore sont précipités en même temps par le nitrate d'argent; je filtre, et dans la liqueur filtrée je dose le phosphore par la méthode du phosphate ammoniaco-magnésien. Quant au précipité d'oxyde d'or et de chlorure d'argent, il est légèrement séché, puis repris par l'eau régale, de manière à séparer, après dilution par l'eau, d'un côté le chlorure d'argent que je pèse, de l'autre le chlorure d'or que je précipite par l'hydrogène sulfuré.

Les analyses suivantes ont vérifié la formule



que j'ai annoncée au commencement de ce paragraphe.

	I.	II.	III.	Théorie.
Or.....	38,91	39,02	38,40	38,47
Chlore	»	55,33	»	55,46
Phosphore....	5,89	6,10	5,98	6,05

Le perchlorure d'or et de phosphore est presque insoluble, même à chaud, dans le trichlorure de phosphore; aussi ne cristallise-t-il dans ces conditions qu'en aiguilles microscopiques; il n'en est pas de même, comme je l'ai dit plus haut, quand on emploie comme dissolvant le trichlorure d'arsenic.

Si l'on attaque en effet en tube scellé, à la température de 150°, de l'or en éponge par le pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure d'arsenic, on obtient par refroidissement de fines aiguilles jaunes, qui, séparées du chlorure d'arsenic et séchées à 60° dans le vide, ont une composition identique à celle du produit obtenu en présence du trichlorure de phosphore, $\text{Au}^2\text{Cl}^3, \text{PhCl}^5$:

		Théorie.
Or.....	38,48	38,47
Chlore	»	55,46
Phosphore.....	5,90	6,05

J'ai vérifié que ce composé ne contenait pas d'arsenic.

Le perchlorure d'or et de phosphore ne fond pas à la chaleur. Soumis dans un tube à la température de 120° , il se dissocie en dégageant du pentachlorure de phosphore; mais, dans ces conditions, je n'ai pu faire perdre au composé plus de 20 pour 100 de son poids et la séparation des deux chlorures ne se trouve pas ainsi parfaitement établie.

J'ai réussi à obtenir plus nettement cette séparation en effectuant le départ du pentachlorure de phosphore, non plus dans un tube, mais à l'air libre, et en faisant usage dans ce but d'une capsule chauffée à 120° sur un bain d'alliage. Il suffit, comme je l'ai expliqué à propos de la dissociation du protochlorure double, de projeter dans la capsule chaude une petite quantité de perchlorure d'or et de phosphore, et, quand on juge l'opération terminée, quand le composé est devenu parfaitement rouge, d'enlever rapidement la capsule du bain d'alliage. Le résidu laissé dans ces conditions a été analysé, et les chiffres obtenus montrent que ce résidu est bien du trichlorure d'or, Au^2Cl^3 , et que le perchlorure double s'est dissocié en ses deux composants :

		Théorie.
Or.....	65,24	64,91
Chlore	34,71	35,09

Ces expériences montrent en outre que le perchlorure double n'est pas volatil. J'avais espéré l'entraîner dans un courant de chlore sec; mais, dans ces conditions, il s'est nettement dissocié en trichlorure d'or et pentachlorure de phosphore.

Le perchlorure double émet à la température ordi-

naire des vapeurs, comme le pentachlorure de phosphore lui-même.

Il attire l'humidité de l'air et tombe en déliquescence; il se forme alors du trichlorure d'or, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique.

L'alcool absolu réagit vivement sur le perchlorure double, mais ne semble pas donner un dérivé éthylique, comme le protochlorure double; la liqueur alcoolique obtenue ne précipite pas par l'eau; évaporée dans le vide, elle donne du trichlorure d'or, en même temps qu'un résidu sirupeux d'acide phosphorique.

L'hydrogène n'exerce, même à 100° , aucune action réductrice sur le perchlorure double.

Il en est de même du trichlorure de phosphore; on peut faire bouillir pendant deux ou trois heures du trichlorure de phosphore, tenant en suspension du perchlorure double, sans constater, après le refroidissement, l'altération du produit.

Mais les conditions ne sont plus les mêmes, si l'on ajoute à un semblable mélange de l'or en éponge: immédiatement, l'or attaque le perchlorure double, qui se transforme en protochlorure double Au^2Cl , PhCl^3 .

VI.

EXAMEN DE DIVERSES RÉACTIONS, DONNANT NAISSANCE AUX DEUX CHLORURES D'OR ET DE PHOSPHORE.

a. Production simultanée des deux chlorures. Équilibre des réactions. — J'ai voulu vérifier si les deux chlorures doubles, que je viens de faire connaître, étaient les seuls qui pussent prendre naissance dans les réactions des chlorures de phosphore sur les chlorures d'or, et je n'ai, en effet, dans ces réactions, rencontré aucun autre chlorure double. Dans aucun cas, il ne se produit de composés mixtes, comme le seraient



L.

et les expériences qui vont suivre montrent que le trichlorure d'or agit sur le trichlorure de phosphore, avec la même intensité que le pentachlorure de phosphore agit sur le protochlorure d'or.

Si, en effet, on traite vers 150° en tube scellé du trichlorure d'or par le trichlorure de phosphore, on obtient simultanément le protochlorure double et le perchlorure double



De même, si l'on chauffe 1^{éq} de protochlorure d'or avec 1^{éq} de pentachlorure de phosphore en présence du trichlorure, on produit encore les deux chlorures doubles



Mais, dans un cas comme dans l'autre, on peut, soit en ajoutant de l'or réduit, soit en ajoutant du pentachlorure de phosphore, faire passer entièrement ce mélange des deux chlorures doubles, soit à l'état de protochlorure, soit à l'état de perchlorure d'or et de phosphore.

Il est facile, d'ailleurs, de se rendre compte de ce jeu de réactions en prenant deux tubes, en plaçant dans chacun d'eux 1^{éq} de protochlorure d'or et 1^{éq} de pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure, et chauffant l'un et l'autre à 150°; dans ces conditions, après refroidissement, on trouve dans les deux tubes un mélange des deux chlorures doubles, et il suffit alors d'ouvrir les tubes, d'ajouter dans l'un de l'or réduit, dans l'autre du pentachlorure de phosphore, pour obtenir d'un côté du protochlorure double, de l'autre du perchlorure double.

b. Action du trichlorure de phosphore sur un produit que M. Thomsen décrit comme constituant un chlorure d'or intermédiaire Au^2Cl^2 . — M. Thomsen a décrit (¹)

(¹) THOMSEN, *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. XIII, p. 337.

un chlorure d'or intermédiaire auquel il a attribué la formule Au^2Cl^2 . Ce chlorure peut être, dit M. Thomsen, facilement obtenu en soumettant à l'action du chlore de l'or en éponge légèrement chauffé.

J'ai voulu rechercher si, à l'aide de ce chlorure intermédiaire et des chlorures de phosphore, je pourrais produire des composés doubles analogues à ceux que je viens de décrire.

Je me suis attaché tout d'abord à vérifier l'existence et la préparation du chlorure Au^2Cl^2 , et, de quelque façon que j'aie opéré, je n'ai pu rencontrer un composé qui répondit à cette formule.

J'ai pris de l'or en éponge, préparé avec toutes les précautions qu'indique M. Thomsen (précipitation par l'acide sulfureux, traitement par l'acide nitrique et dessiccation à 170°). Je l'ai chauffé en présence d'un courant de chlore sec, à des températures qui ont varié de 100° à 220° , et j'ai reconnu qu'à toutes ces températures le produit de l'attaque de l'or était le trichlorure d'or, Au^2Cl^3 , comme M. Debray l'avait annoncé pour la température de 300° , la quantité du trichlorure d'or augmentant à mesure que la température s'élève; mais, la masse s'empâtant, il reste toujours de l'or non attaqué; de plus, lorsque l'on s'approche de la température de 175° , une partie du trichlorure se transforme en protochlorure.

L'examen des divers produits obtenus aux températures consignées dans le Tableau ci-après, a été fait avec le plus grand soin; la masse était traitée par l'eau pour séparer l'or du trichlorure. Si elle renfermait du protochlorure, on recueillait sur le filtre ce protochlorure en même temps que l'or non attaqué. Le filtre était repris par l'eau bouillante, et le protochlorure donnait ainsi une quantité de trichlorure d'or qui, multipliée par 3, fournissait la quantité de protochlorure que le produit primitif contenait.

Dans ces conditions, j'ai eu les résultats suivants :

	A				
	100°.	140°-145°.	175°-177°.	177°-183°.	200°-220°.
Or à l'état d'Au ² Cl...	0,0	0,0	3,5	6,5	13,5
Or à l'état d'Au ² Cl ³ ..	21,0	42,0	58,3	46,5	65,0
Or non attaqué.....	79,0	58,0	38,2	47,0	21,5

En présence de semblables résultats, il est difficile de comprendre par quels procédés M. Thomsen a réussi à obtenir un composé défini, répondant à la formule Au²Cl², et « ne pouvant, ni à une forte chaleur, ni à une température basse, absorber une plus grande quantité de chlore ».

A ces résultats, il est vrai, on pourrait, à première vue, objecter que, le chlorure de M. Thomsen étant décomposable par l'eau en protochlorure et en trichlorure d'or, les produits que j'ai eus entre les mains, et dans lesquels j'ai reconnu la présence de ces deux chlorures, constituaient le chlorure intermédiaire Au²Cl². Mais, comme ce chlorure se présente, d'après M. Thomsen, toujours à l'état de pureté, ne contenant que des traces de trichlorure, on doit retrouver, après avoir traité par l'eau, 1^{eq} de trichlorure d'or pour 1^{eq} de protochlorure. Or, mes analyses montrent que les quantités des deux chlorures, qui prennent ainsi naissance, ne sont pas dans les rapports simples qu'exige la formule de décomposition du chlorure Au²Cl².

D'ailleurs, tous les produits que j'ai formés au-dessous de 175° ne contiennent pas de protochlorure, et il est plus simple de supposer, comme je l'ai dit plus haut, que le protochlorure, que j'ai rencontré, quand j'ai opéré au-dessus de 175°, provient de la décomposition du trichlorure, la température de 175° étant celle où le trichlorure d'or commence à se dissocier.

On se demande alors si, dans les produits examinés par M. Thomsen, mélanges de protochlorure, de trichlorure

et d'or non attaqué, les quantités d'or et de chlore, ne se sont pas accidentellement rencontrées dans des proportions telles qu'elles aient représenté la composition d'un chlorure intermédiaire.

C'est ainsi que, si l'on calcule les quantités d'or, contenues dans le produit préparé à 175° - 177° , on reconnaît que ce produit renferme 1^{eq} de chlore pour 1^{eq} , 17 d'or, ce qui le rapproche beaucoup de la formule Au^2Cl^2 .

Pour répondre au but que je m'étais proposé, de préparer un composé double avec le chlorure intermédiaire de M. Thomsen, j'ai, malgré mes hésitations sur l'existence réelle de ce composé, traité à 150° par le trichlorure de phosphore le produit obtenu à 175° - 177° . Par refroidissement, j'ai eu un mélange de protochlorure, de perchlorure d'or et de phosphore.

On peut donc affirmer que, quand même le produit sur lequel j'ai opéré eût été le chlorure de M. Thomsen, celui-ci se détruirait par l'action du chlorure de phosphore et ne formerait pas de composés doubles.

c. — Action des chlorures de phosphore sur l'or métallique. — L'étude que j'ai faite des deux chlorures doubles d'or et de phosphore m'a permis d'examiner d'une façon plus complète que ne l'a fait Baudrimont (*) les produits engendrés par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'or métallique.

Baudrimont s'exprime ainsi :

« L'or est attaqué par le pentachlorure de phosphore avec formation de chlorure phosphoreux et de trichlorure d'or. L'action, quoique peu marquée, est évidente; car, si on isole le produit, qu'on a dû ne pas trop fortement chauffer, on peut alors reconnaître : 1° qu'une plus forte chaleur le décomposera avec production de chlore et retour à l'or métallique; 2° qu'il est en grande partie so-

(*) BAUDRIMONT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. II, p. 16.

luble dans l'eau, qui renferme après cela du chlorure d'or. »

De mon côté, j'ai reconnu qu'il n'y avait pas seulement, dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'or, formation de trichlorure d'or, mais aussi formation de perchlorure d'or et de phosphore.

Si l'on chauffe, en effet, en tube scellé, vers 180°-200°, du pentachlorure de phosphore avec de l'or en éponge, on produit une masse jaune citron, qui est constituée par du perchlorure double.

Les réactions sont bien plus nettes, quand on fait usage du pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure; on peut alors, en variant les quantités relatives de l'or et du pentachlorure de phosphore, obtenir, comme précédemment, soit le perchlorure double seul, soit, seul aussi, le protochlorure double.

Les formules suivantes rendent compte de ces réactions :



J'ajouterai que cette réaction du pentachlorure de phosphore sur l'or métallique, en présence du trichlorure, peut être utilisée pour reconnaître dans ce trichlorure des traces de pentachlorure. Il suffit alors de chauffer le liquide avec de l'or réduit pour voir apparaître, dès les premiers moments, le composé floconneux jaune qui constitue le perchlorure double. Si l'on a mis un excès d'or, il peut y avoir formation de protochlorure double; les cristaux en sont faciles à reconnaître, et, si le protochlorure formé est en assez petite quantité, pour rester dissous dans les eaux mères, on peut le constater en traitant par l'eau le liquide, qui donne immédiatement de l'or réduit.

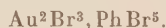
Le trichlorure de phosphore n'exerce, bien entendu, aucune action sur l'or métallique.

Enfin je rappellerai que l'action sur l'or du pentachlo-

rure de phosphore, dissous dans le trichlorure d'arsenic, m'a donné également du perchlorure d'or et de phosphore.

VII.

PERBROMURE D'OR ET DE PHOSPHORE



Si l'on traite des cristaux de protobromure d'or et de phosphore, $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PhBr}^3$, par un excès de brome, on donne naissance au perbromure double, qui, après fermeture du tube dans lequel on a effectué la réaction, peut être redissous en chauffant à 120° - 130° , et se dépose alors en un amas de gros cristaux rouge très foncé. Quelquefois le perbromure double reste, par sursaturation, dissous dans le brome, et, au lieu de se déposer en quelques heures, ne cristallise qu'après plusieurs jours.

J'ai préparé également ce composé en plaçant, dans un tube à sceller, un mélange d'or (1^{eq}) et de pentabromure de phosphore ($1^{\text{eq}}, 2$ à $1^{\text{eq}}, 3$) recouvrant ce mélange de brome, fermant le tube et chauffant vers 150° . Après refroidissement, je coupe le tube, je décante le brome, qui a dissous l'excès de pentabromure de phosphore, je lave les cristaux avec du brome et j'enlève au moyen de la trompe, et en disposant le tube dans une étuve à 50° , les dernières traces de ce liquide.

Le produit recueilli dans une ampoule est décomposé par l'eau alcaline dans un tube fermé, et l'analyse s'en poursuit de la même façon que se poursuit l'analyse du perchlorure d'or et de phosphore (addition d'acide nitrique, précipitation par le nitrate d'argent, reprise du précipité par un mélange d'acide nitrique et d'acide bromhydrique).

A ce procédé d'analyse que je viens de rappeler, j'ai trouvé cependant avantage, pour séparer l'or et l'acide bromhydrique, à substituer un procédé qui m'a paru plus

simple, en même temps que plus exact. La liqueur provenant de la décomposition du perbromure double étant légèrement alcaline, j'y ajoute de l'aldéhyde, et je fais bouillir jusqu'à réduction de l'or. Tout l'acide bromhydrique du composé se retrouve dans la liqueur. (J'ai vérifié par une expérience directe que dans ces conditions l'acide bromhydrique n'est, en aucune façon, altéré par l'aldéhyde.) Il faut avoir soin de ne pas mettre un excès de potasse, pour décomposer le perbromure double, afin de ne pas transformer l'aldéhyde en produits résineux.

Les résultats obtenus par l'analyse du perbromure double sont conformes à la formule Au^2Br^3 , PhBr^5 .

		Théorie.
Or.....	22,56	22,69
Brome.....	73,61	73,73
Phosphore.....	3,82	3,57

Le perbromure d'or et de phosphore offre des propriétés analogues à celles du perchlorure double.

Il ne fond pas, ne se volatilise pas.

A la température ordinaire, il émet des vapeurs de pentabromure de phosphore.

Il est déliquescent et se décompose en bromure d'or et en acides bromhydrique et phosphorique.

Ce qui le distingue nettement du perchlorure double, c'est qu'il est facilement réduit par le tribromure de phosphore en protobromure double, tandis que le trichlorure de phosphore est sans action sur le perchlorure double.

Action des bromures de phosphore sur l'or.

Cette propriété singulière m'a conduit à étudier l'action exercée sur l'or par le pentabromure de phosphore, principalement en présence du tribromure, en vue d'obtenir dans ce cas-là des résultats différents de ceux que j'avais obtenus, pour le pentachlorure de phosphore.

1° Tout d'abord, le pentabromure de phosphore seul attaque l'or vers 190° - 200° et donne des cristaux rouges qui contiennent du tribromure d'or, du pentabromure de phosphore, mais que l'on ne peut caractériser nettement à cause de l'excès de pentabromure qu'ils contiennent.

2° En présence du tribromure de phosphore, le pentabromure attaque l'or et fournit le composé Au^2Br^3 , PhBr^5 . Mais le tribromure de phosphore réagit presque aussitôt sur ce composé et le transforme en protobromure double, Au^2Br , PhBr^3 ; en sorte que le produit définitif de l'attaque de l'or par le pentabromure de phosphore, en présence du tribromure, et quelle que soit la quantité de pentabromure employée, est non pas le composé au maximum, comme dans le cas du pentachlorure, mais le composé au minimum.

3° Ce même pouvoir réducteur du tribromure de phosphore se manifeste vis-à-vis du tribromure d'or, Au^2Br^3 . Si l'on chauffe ce tribromure d'or avec du tribromure de phosphore à 180° , on obtient, d'une part, du pentabromure de phosphore, de l'autre des cristaux de protobromure double, Au^2Br , PhBr^3 .

Les résultats que je viens d'indiquer sont différents de ceux que donnent dans les mêmes conditions les chlorures de phosphore; ceux-ci, en effet, en réagissant sur l'or, donnent, suivant les conditions de l'expérience, soit l'un, soit l'autre des deux chlorures doubles, sans qu'il puisse y avoir, en présence du protochlorure double, un excès de pentachlorure de phosphore.

VIII.

PERCHLORURE D'OR ET DE SOUFRE



L'action du trichlorure d'or sur le chlorure de soufre, saturé de chlore, m'a donné un composé jaune, cristallisé en fines aiguilles.

La formule de ce composé correspond à celle d'un chlorure double, $\text{Au}^2\text{Cl}^3, \text{S}^2\text{Cl}^4$; bien que ce degré de chloruration du soufre, qui répond à l'acide sulfureux, ne soit pas le plus élevé que la théorie permette de prévoir, je n'ai pu, dans ces conditions, le dépasser. Rose, qui a étudié l'action du chlore sur les sulfures d'antimoine, d'étain, de titane, a obtenu des chlorures doubles analogues, dans lesquels le soufre, à l'état de tétrachlorure, se montre rebelle à absorber une plus grande quantité de chlore. C'est au même résultat qu'a été conduit Weber, quand il a combiné, en présence d'un excès de chlore, ce même tétrachlorure avec le chlorure d'iode, avec le chlorure d'aluminium.

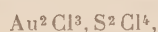
Pour préparer le perchlorure d'or et de soufre, je place dans un matras 4^{gr} à 5^{gr} d'or en éponge; je les recouvre de 40^{cc} à 50^{cc} de protochlorure de soufre redistillé, et, chauffant le matras vers 130°-135°, c'est-à-dire un peu au-dessous du point d'ébullition du protochlorure de soufre, je fais passer dans le mélange un courant de chlore sec. Dès que le protochlorure de soufre est saturé de chlore, l'or s'attaque à son tour, se dissout en donnant une liqueur rouge, d'où se dépose par refroidissement le chlorure double en cristaux microscopiques.

Si l'on veut obtenir de plus grands cristaux, on fait l'opération, non plus dans un matras, mais dans un tube, que l'on scelle et que l'on réchauffe au bain d'huile, vers 160°, pour le laisser ensuite refroidir doucement.

Pour recueillir le perchlorure double, je fais usage du dispositif qui m'a servi pour recueillir le perchlorure d'or et de phosphore, c'est-à-dire que je filtre le produit à l'aide d'un entonnoir fermé, dans la partie allongée duquel je dispose de la laine de verre. Mais, au lieu de le laver avec du trichlorure de phosphore, je le lave avec du sulfure de carbone anhydre, que j'enlève ensuite facilement au moyen du vide. L'opération doit être faite très

rapidement, afin d'éviter que le sulfure de carbone ne décompose le tétrachlorure de soufre.

Le produit sec est placé dans une ampoule tarée et décomposé en tube scellé par une solution alcaline. La liqueur est ensuite traitée à l'ébullition par le permanganate de potasse, pour oxyder le soufre, et l'excès de permanganate décomposé par l'alcool. Le précipité d'oxyde de manganèse, qui se forme, contient tout l'or du composé, tandis que la liqueur claire renferme le chlore à l'état d'acide chlorhydrique et le soufre à l'état d'acide sulfurique. On reprend le précipité d'oxyde de manganèse et d'or, par l'acide chlorhydrique qui dissout l'or, grâce au chlore dégagé dans ces conditions, et l'or est ensuite dosé par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur on dose d'abord l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent. Conduite de cette façon, l'analyse assigne au composé la formule



ainsi que le prouve la comparaison des nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.
Or.....	41,08	41,45	41,27
Chlore.....	51,57	»	52,03
Soufre.....	7,11	7,16	6,70

Dans toutes les analyses que j'ai faites du composé, j'ai eu toujours un excès de soufre et un défaut de chlore. Ce résultat doit être attribué à ce qu'à la longue le sulfure de carbone, dont on a fait usage pour laver le produit, décompose le perchlorure d'or et de soufre. C'est ce que j'ai vérifié en lavant le produit au moyen du sulfure de carbone avec une rapidité beaucoup moins grande que celle que j'ai recommandée plus haut; j'ai obtenu alors un composé ne contenant que 46,7 pour 100 de chlore, et 9,3 pour 100 de soufre.

Le chlorure d'or et de soufre se dissocie avec la plus grande facilité. A l'air, il perd du chlore et en perd plus facilement encore dans le vide. Une certaine quantité du produit, après être resté cinq minutes dans le vide, avait perdu 2,5 pour 100 de son poids de chlore. Il se dissocie même en présence d'un courant de chlore vers 100° - 110° . Aussi ne peut-on sécher les cristaux au moyen du chlore, comme j'ai pu le faire pour le trichlorure d'or, dont il sera question plus bas.

Le chlorure double est très déliquescent; décomposé brusquement par l'eau, il donne naissance à des produits bruns solubles, incristallisables. Ces produits sont d'une instabilité qui ne permet pas de les étudier; peu à peu, en effet, la liqueur s'éclaircit, l'or se dépose à l'état réduit, et tout le soufre du composé passe à l'état d'acide sulfurique.

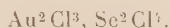
L'alcool réagit vivement sur le chlorure d'or et de soufre, en donnant une liqueur jaune, non précipitable par l'eau, et qui, presque immédiatement, se réduit en fournissant un dépôt d'or métallique. Là encore, le dérivé alcoolique, s'il existe, est trop instable pour pouvoir être isolé.

Quant au bromure d'or et de soufre correspondant, je n'ai pu parvenir à le préparer. Quand on attaque, en effet, un mélange d'or (1^{éq}) et de soufre (1^{éq}) par le brome vers 130° , on obtient par refroidissement de fins cristaux rouge très foncé, tandis que le bromure de soufre se dissout dans le brome. L'analyse m'a montré que ces cristaux étaient constitués par du tribromure d'or, Au^2Br^3 . J'ai en effet trouvé :

		Théorie.
Or	45,41	45,08
Brome.....	54,59	54,92

IX.

PERCHLORURE D'OR ET DE SÉLÉNIUM



Le perchlorure d'or et de sélénium est formé, non plus par de fines aiguilles jaunes, comme son analogue le perchlorure d'or et de soufre, mais par des cristaux tabulaires, dérivant du prisme oblique, d'une couleur orangé rouge, rappelant un peu celle du bichromate de potasse.

Pour préparer ce composé, je n'ai pu, comme dans le cas précédent, prendre pour dissolvant le chlorure acide lui-même, le tétrachlorure de sélénium n'étant ni liquide, ni fusible; j'ai fait alors usage du trichlorure d'arsenic, dans lequel le corps $\text{Au}^2\text{Cl}^3, \text{Se}^2\text{Cl}^4$ est assez soluble à chaud, à peine soluble à froid.

Pour utiliser ce dissolvant à la préparation du chlorure d'or et de sélénium, voici dans quelles conditions j'opère : je place dans un tube à sceller de l'or et du tétrachlorure de sélénium; ces deux corps sont pris chacun sous le poids d'un équivalent, le tétrachlorure de sélénium étant cependant en léger excès. Je recouvre le mélange de trichlorure d'arsenic, et je chauffe le tout vers 130° en présence d'un courant de chlore sec. La liqueur se colore en rouge foncé, et, par refroidissement, on obtient les cristaux dont j'ai parlé plus haut, tandis que le chlorure d'arsenic redevient presque incolore. Pour produire de gros cristaux, il suffit de fermer le tube à la lampe et de le réchauffer vers 160° au bain d'huile.

Pour séparer les cristaux, j'ouvre le tube, je décante le chlorure d'arsenic et j'achève de sécher le produit dans le vide à $65^\circ\text{--}70^\circ$.

Pour analyser ces cristaux, après les avoir logés dans

une ampoule, je les traite par l'eau qui les décompose en chlorure d'or, acide chlorhydrique et acide sélénieux. Je fais passer l'acide sélénieux à l'état d'acide sélénique, au moyen d'un courant de chlore que je chasse ensuite par l'ébullition; puis, je fais passer l'hydrogène sulfuré, qui précipite l'or et ne précipite pas l'acide sélénique. Celui-ci est ensuite dosé à l'état de séléniate de baryte. On peut encore doser l'acide sélénique en le transformant en acide sélénieux par l'acide chlorhydrique, et en réduisant ensuite l'acide sélénieux par l'acide sulfureux. Le chlore est dosé sur une autre partie du même échantillon, après avoir séparé du même coup, l'or et l'acide sélénieux par l'hydrogène sulfuré.

Les nombres suivants, obtenus par cette méthode d'analyse assignent au composé la formule $\text{Au}^2\text{Cl}^3, \text{Se}^2\text{Cl}^4$.

	I.	II.	III.	Théorie.
Or.....	37,53	37,79	37,55	37,51
Chlore ...	»	47,02	47,62	47,33
Sélénium .	»	»	15,64	15,14

Le chlorure d'or et de sélénium est beaucoup plus stable que le chlorure d'or et de soufre, et il peut se conserver à la température ordinaire sans perdre de chlore.

J'ai également cherché à produire le perbromure d'or et de sélénium, en chauffant de l'or et du sélénium en présence d'un excès de brome. Mais le perbromure de sélénium n'étant pas soluble dans le brome, comme l'est le bromure de soufre, on obtient un mélange de perbromure de sélénium et de tribromure d'or, que je n'ose considérer comme une combinaison; ces deux corps, également rouge foncé, sont difficiles à distinguer et à séparer l'un de l'autre.

X.

ESSAIS DANS LE BUT D'OBTENIR DES COMPOSÉS DOUBLES PAR L'ACTION DES CHLORURES ET BROMURES D'ARSENIC, D'ANTIMOINE, D'ÉTAIN, DE TITANE ET DE SILICIUM, SUR LES CHLORURES ET BROMURES D'OR. PRODUCTION DU TRICHLORURE ET DU TRIBROMURE D'OR CRISTALLISÉS.

a. Étude du trichlorure d'or. — Le pentachlorure de phosphore, les tétrachlorures de soufre et de sélénium sont les seuls chlorures acides, que j'aie pu combiner au trichlorure d'or. Les autres chlorures, auxquels on attribue d'ordinaire une fonction acide, ne forment pas avec lui de composés doubles, et le dissolvent simplement, pour le laisser cristalliser par refroidissement.

Mes essais ont porté sur le trichlorure d'arsenic, le pentachlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, le bichlorure de titane, et enfin le tétrachlorure de silicium. Dans tous les cas, j'ai vu le trichlorure d'or se dissoudre pour se déposer ensuite en cristaux d'un beau rouge foncé, dérivant du prisme doublement oblique, très aplatis suivant la face *m*. Ces cristaux, lorsqu'on opère avec le trichlorure d'arsenic ou le pentachlorure d'antimoine, où ils sont assez solubles, peuvent mesurer parfois plusieurs centimètres de longueur.

Pour obtenir ce trichlorure d'or, le procédé à suivre est général. Dans un matras ou dans un tube, on attaque de l'or en éponge, par le chlore sec, en présence du chlorure acide, que l'on maintient à une température voisine de son point d'ébullition. Pour obtenir ensuite de plus beaux cristaux, il suffit de fermer à la lampe le matras ou le tube et de le réchauffer à une température plus élevée.

L'opération est plus facile encore, quand il s'agit du pentachlorure d'antimoine. L'or chauffé en tube scellé à 180°-200°, avec du chlorure d'antimoine, s'attaque sans

qu'il y ait besoin de faire intervenir un courant de chlore, et donne du trichlorure d'or cristallisé; le trichlorure d'antimoine, provenant de la réaction, reste quelque temps en sursaturation dans le pentachlorure, et il suffit de retourner le tube quand il est froid, pour obtenir d'un côté le chlorure d'or débarrassé d'eaux mères, de l'autre le trichlorure d'antimoine, cristallisé dans le pentachlorure.

De quelque façon que l'on ait opéré, le chlorure acide est décanté et le chlorure d'or est séché à chaud dans un courant de chlore sec.

La température de 70° à 75° suffit quand on opère avec du chlorure d'arsenic; elle doit atteindre 120° , quand on opère avec du chlorure d'étain ou avec du chlorure d'antimoine.

Dans tous les cas, l'analyse du produit cristallisé, obtenu en présence de ces différents chlorures acides, correspond à la composition Au^2Cl^3 .

	En présence de			Théorie pour Au^2Cl^3 .
	AsCl^3 .	SbCl^3 .	SnCl^3 .	
Or	65,07	65,30	64,97	64,91
Chlore	34,93	34,88	34,86	35,09

La solubilité du trichlorure d'or dans les différents dissolvants dont je viens de parler a été mesurée. Le chlorure d'arsenic dissout 22 pour 100 de trichlorure d'or à 160° , et 2,5 pour 100 à 15° . La solubilité dans le chlorure d'antimoine est analogue. Dans les chlorures d'étain et de titane, cette solubilité est beaucoup plus faible; dans le bichlorure d'étain, par exemple, elle est de 4 pour 100 à 150° , et presque nulle à 15° . Enfin le tétrachlorure de silicium ne dissout que des quantités de trichlorure d'or, absolument insignifiantes.

b. Étude du protochlorure d'or. — J'ai voulu rechercher également si l'on pourrait, à l'aide des protochlorures

acides et du protochlorure d'or, obtenir des composés doubles. Les expériences qui précèdent m'avaient même permis d'espérer que, si je ne pouvais produire dans ces conditions la combinaison du protochlorure d'or avec le protochlorure acide, je pourrais au moins préparer le protochlorure cristallisé.

L'expérience n'a malheureusement vérifié ni l'une ni l'autre de ces hypothèses, et j'ai reconnu que les protochlorures acides (trichlorure d'arsenic, trichlorure d'antimoine) attaquaient vers 150° le protochlorure d'or et le décomposaient en or métallique et en trichlorure d'or cristallisé.

J'ai dans cette voie fait également quelques expériences qui n'ont abouti à aucun résultat positif. J'avais espéré, en déchlorurant le trichlorure d'or dissous dans le chlorure d'arsenic soit au moyen de l'or réduit, soit au moyen de l'arsenic, obtenir de même le protochlorure d'or cristallisé. A cet effet, j'ai fait bouillir une solution de trichlorure d'or dans le trichlorure d'arsenic avec de l'or métallique; le trichlorure d'or est resté inaltéré. J'ai de même fait bouillir en tube scellé une solution de trichlorure d'or en présence d'arsenic, et, dans ces conditions, tout l'or du trichlorure d'or a été réduit.

c. Étude des bromures d'or. — Les résultats que j'ai obtenus avec les bromures ont été identiques à ceux que m'avaient donnés les chlorures.

J'ai chauffé de l'or en présence du bromure d'arsenic dissous dans un excès de brome, et, par refroidissement, j'ai vu se déposer des aiguilles rouge très foncé, que j'ai lavées au moyen du brome et séchées dans le vide. L'analyse m'a montré que ces aiguilles constituaient le tribromure d'or, Au^2Br^3 .

		Théorie.
Or.....	45,55	45,08
Brome	55,16	54,92
L.		6

Les résultats sont les mêmes quand on attaque l'or par le brome en présence du bromure d'arsenic.

Enfin, les protobromures d'arsenic, d'antimoine, ont joué vis-à-vis du protobromure d'or le même rôle que les protochlorures vis-à-vis du protochlorure d'or.

J'ai chauffé, en effet, du protobromure d'or avec du tribromure d'arsenic, avec du tribromure d'antimoine, et j'ai vu le protobromure d'or se décomposer en tribromure et en or métallique.

d. Production du trichlorure d'or par double réaction des chlorures d'antimoine, d'étain, d'arsenic, sur les chlorures d'or et de phosphore, de soufre, de sélénium. — Les expériences qui précèdent permettent d'affirmer que les chlorures et les bromures d'or ne peuvent pas directement former de combinaisons avec les chlorures et les bromures d'antimoine, d'étain, d'arsenic. Il me restait à rechercher si ces combinaisons peuvent être produites au moyen de doubles décompositions. A cet effet :

1° J'ai traité en tubes scellés du perchlorure d'or et de phosphore par le pentachlorure d'antimoine ;

2° Du perchlorure d'or et de soufre par le pentachlorure d'antimoine ;

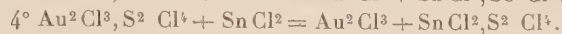
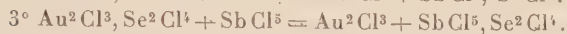
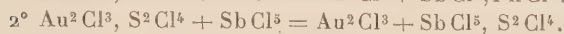
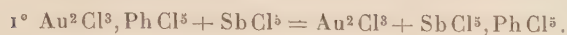
3° Du perchlorure d'or et de sélénium par le pentachlorure d'antimoine ;

4° Du perchlorure d'or et de soufre par le bichlorure d'étain ;

5° Du perchlorure d'or et de soufre par le trichlorure d'arsenic ;

Et pour tous les cas, j'ai vu la double décomposition se faire dans un sens inverse de celui qu'il était permis de prévoir ; j'ai vu se produire, à côté de la combinaison des deux chlorures acides, le trichlorure d'or cristallisé.

Ces doubles réactions peuvent se résumer par les équations suivantes :



Des doubles réactions identiques peuvent être produites avec les protochlorures. C'est ainsi que j'ai traité du protochlorure d'or et de phosphore par du protochlorure d'antimoine, et que j'ai obtenu de l'or réduit et du trichlorure d'or, ce qui indique la mise en liberté du protochlorure d'or, décomposable par le trichlorure d'antimoine, comme je l'ai indiqué plus haut.

En présence de ces faits, j'ai pensé que, si les combinaisons du trichlorure d'or avec les chlorures d'antimoine, d'étain, existent, elles se rapprochent plutôt des combinaisons obtenues par de Bonsdorf entre le chlorure d'or et les chlorures métalliques (chloraurates), et n'appartiennent pas à la série des chlorures doubles que je viens de faire connaître, et dans lesquels le chlorure d'or est uni à un chlorure acide métalloïdique, et dès lors il m'a semblé intéressant de rechercher si l'on peut reproduire ces combinaisons dans les conditions où les chloraurates prennent naissance.

C'est à quoi je suis parvenu, en prenant comme dissolvant, non plus le chlorure acide lui-même, mais l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

Après avoir préparé, à l'aide de l'acide chlorhydrique concentré, des solutions de pentachlorure d'antimoine, de bichlorure d'étain, de trichlorure d'arsenic, j'ai ajouté dans ces solutions 1^{eq} de chlorhydrate de chlorure d'or pour 1^{eq} de chlorure employé. Je les ai évaporées ensuite dans le vide sur la chaux, et j'ai obtenu, dans les trois cas, une masse cristalline jaune, d'aspect absolument identique au chlorure d'or et de potassium, de sodium, de calcium, etc., masse entièrement soluble dans l'eau,

malgré la présence des chlorures décomposables par ce liquide.

On peut d'ailleurs montrer que, dans ces combinaisons, les chlorures d'antimoine, d'étain, d'arsenic, jouent vis-à-vis du chlorure d'or le même rôle que les chlorures de potassium, d'ammonium, dans les combinaisons de Bunsen.

Il suffit, pour cela, de prendre la combinaison de chlorure d'or et d'antimoine, par exemple, de la dissoudre dans l'eau et d'y ajouter une solution concentrée de chlorure de potassium. Le chlorure alcalin se substitue à celui-ci et, le pentachlorure d'antimoine devenant libre, on voit se former un précipité d'acide antimonique. Une réaction semblable a lieu quand on emploie, au lieu de chlorure de potassium, une solution de chlorhydrate d'ammoniaque concentrée.

Vu et approuvé.

Le 21 octobre 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer.

Le 21 octobre 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Polarisation rotatoire.

Vu et approuvé :

Le 21 octobre 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 octobre 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

12471

Quai des Augustins, 55.
